

Über Komplexbildende Thiazolazofarbstoffe

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Markus Wehrle
aus Basel

Basel 1951

1953

Über Komplexbildende Thiazolazofarbstoffe

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Markus Wehrle
aus Basel

Basel 1951



Genehmigt von der Philosophisch - naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Professoren :

Dr. R. Wizinger

Dr. H. Erlenmeyer

Basel, den 8. Mai 1951.

Dekan :

Ostrowski

Herrn Markus Wehrle wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel erlaubt, diese verkürzte Fassung seine am 8. Mai 1951 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

ÜBER KOMPLEXBILDENDE THIAZOLAZOFARBSTOFFE

kann eingesehen oder entliehen werden :

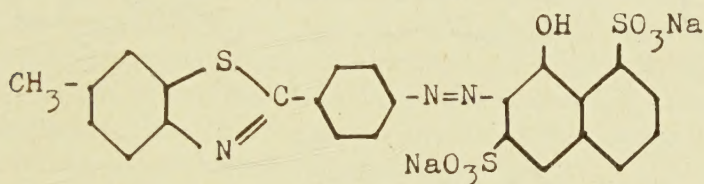
1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel ;
 2. in der Universitätsbibliothek Basel ;
 3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.
-



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Theoretischer Teil

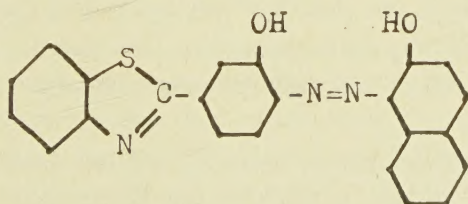
Das Dehydrothiotoluidin beansprucht als Zwischenprodukt deshalb besonderes Interesse, weil die daraus gewonnenen Monoazofarbstoffe bereits gut substantiv sind. Mit Rotkomponenten werden schöne Rot- und Rosatöne erhalten mit z. T. sehr guter Lichtechtheit. Als Beispiel sei das verhältnismässig wichtige Erika 2GN angeführt :



Die Substantivität dieser Monoazofarbstoffe ist bedingt durch den in p-Stellung zur Azogruppe angegliederten Benzthiazolring.

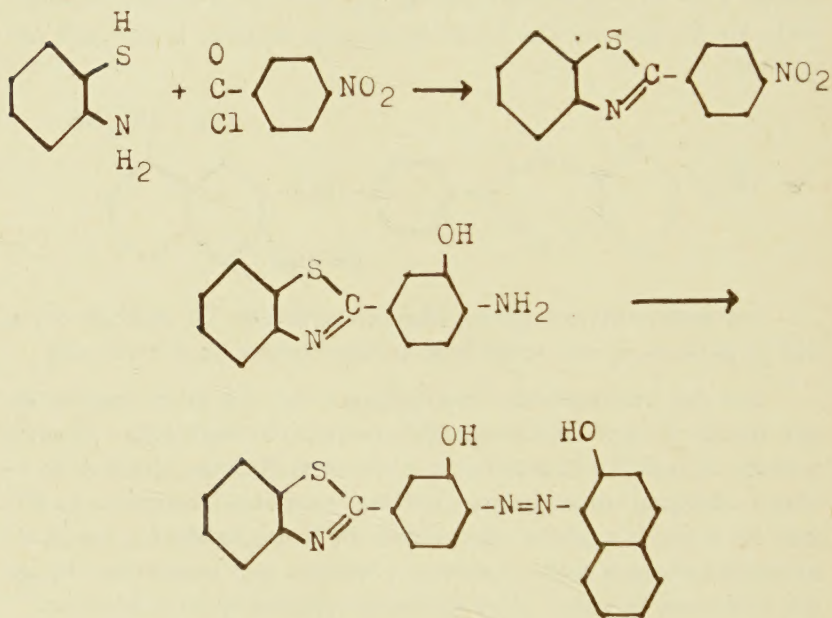
Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Erschliessung einer neuen Gruppe derartiger Benzthiazolyl-azofarbstoffe, nämlich solcher, welche durch Anbringung von zwei Hydroxylgruppen in o- und o'-Stellung zur Azogruppe befähigt sind Metallkomplexe zu bilden. Es erschien denkbar, dass durch die Komplexbildung die Echtheitseigenschaften weiter gesteigert würden und ausserdem infolge der einfachen Struktur klare Farbtöne erhalten werden könnten.

Aus wissenschaftlichen Gründen erschien es notwendig, zunächst eine möglichst einfache Modellsubstanz aufzubauen. Es lag nahe als besonders einfaches Beispiel folgende Substanz auszuwählen :



Man konnte hoffen, dass sich dieselbe würde in analysenreiner Form fassen lassen und dass die Verhältnisse bei der Komplexbildung nicht zu kompliziert sein würden. Für koloristische Zwecke würden dann späterhin Komponenten mit Sulfogruppen verwandt werden müssen.

Den Modellfarbstoff beabsichtigte ich zunächst auf folgendem Wege zu synthetisieren: o-Aminothiophenol sollte mit 4-Nitro-3-oxy-benzoylchlorid zu 2 (4'-Nitro-3'-oxyphenyl)-benzthiazol kondensiert und dieses zum Aminokörper reduziert werden; dann sollte in üblicher Weise diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt werden:



Zur Darstellung von o-Aminothiophenol bewährte sich am besten die Methode von M. T. Bogart,⁴⁾ wonach Dinitrodiphenyldisulfid mit Zinkstaub und Eisessig reduziert und der entstandene innere Zinkkomplex des o-Aminothiophenols mit Salzsäure aufgespalten wird. Durch Umkristallisieren aus mässig konzentrierter Salzsäure liess sich das o-Aminothiophenolchlorhydrat weiter reinigen.

Die zweite Komponente, das 4-Nitro-3-oxy-benzoylchlorid, beabsichtigte ich aus der entsprechenden Benzoessäure zu gewinnen.

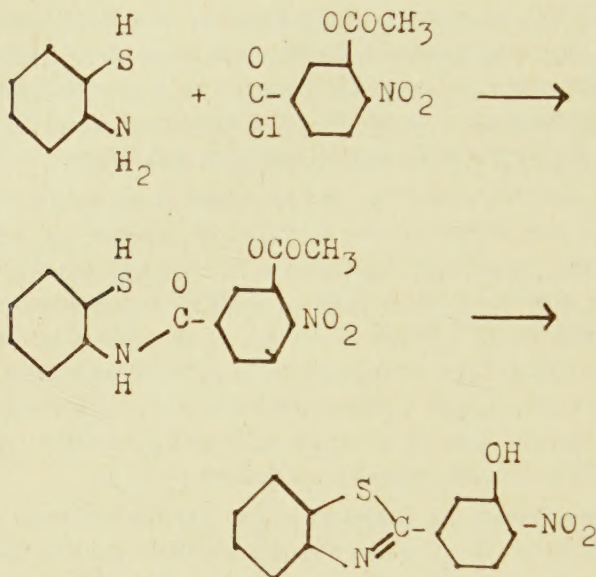
Als Ausgangsmaterial diente technische m-Nitrobenzoesäure. Diese wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure in wässriger Suspension reduziert. Das Zinnchloriddoppelsalz der m-Aminobenzoessäure wurde abfiltriert, in konz. Salzsäure suspendiert und mit der berechneten Menge Nitritlösung unter guter Kühlung diazotiert. Die Umwandlung in das Diazoniumsalz findet statt, ohne dass Lösung erfolgt. Durch Eintragen in siedendes Wasser wurde das Diazoniumsalz zur m-Oxybenzoesäure « verkocht ». Die Reinigung dieser Säure erfolgte über das Natriumsalz durch Ausfällen mit Säure.

Für die Nitrierung der 3-Oxy-benzoesäure folgte ich im Wesentlichen der Vorschrift von P. Griess,²⁾ arbeitete sie jedoch etwas exakter aus. Neben der benötigten 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure bildet sich auch noch die 2-Nitro- und die 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure. Diese beiden letzteren bleiben in der Nitrierflüssigkeit gelöst, während sich die 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure in grünstichig gelben Kristallen abscheidet, die durch Umkristallisieren aus Chlorbenzol gereinigt werden können. Aus 10 gr reiner m-Oxy-benzoesäure wurden 4 gr reine 4-Nitro-3-oxy-bezoessäure erhalten.

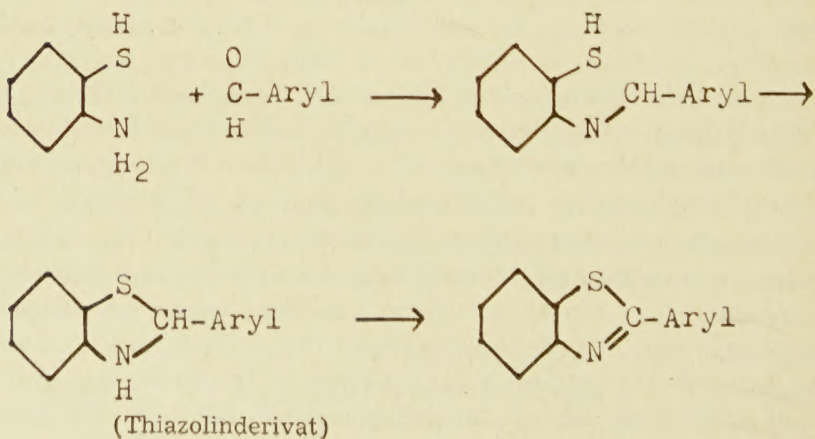
Leider gelang die Umwandlung in das Säurechlorid mit SOCl_2 oder PCl_5 nicht. Das Gleiche wurde auch schon bei anderen Oxybenzoesäuren beobachtet.³⁾ Daher wurde versucht, die störende Hydroxylgruppe durch Acetylieren zu verschliessen. Dies gelang, allerdings nur mit sehr schlechter Ausbeute, durch dreistündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. 4-Nitro-3-acetoxy-benzoesäure kristallisierte in geringer Menge aus; aus der Mutterlauge liess sich kein reines Produkt isolieren. Mit Thionylchlorid entstand dann das Säurechlorid, das nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 50° schmolz. Versuche, das Natriumsalz der 4-Nitro-3-acetoxy-benzoesäure mit SOCl_2 oder PCl_5 in das Säurechlorid zu überführen, schlugen fehl. Das genannte Natriumsalz wurde dargestellt durch Behandeln des völlig trockenen roten Dinatriumsalzes der 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure mit 1 Äquivalent Acetylchlorid in Petroläther.

Das Säurechlorid wurde nun mit einer wässrigen Lösung von o-Aminothiophenol-chlorhydrat zur Reaktion gebracht, das ausgeschiedene Acylierungsprodukt getrocknet und in Eisessig unter Zusatz Chlorzink erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt und aus Chlorbenzol umkristallisiert: Smp. $212-14^\circ$. Diese Substanz war tatsächlich das erwartete 2 (4'-Nitro-3'-oxy-phenyl)-benzthiazol, wie der Mischschmelzpunkt mit dem auf dem

weiter unten angegebenen Wege erhaltenen Produkt mit völlig sichergestellter Konstitution ergab. Die Reaktionsfolge lässt sich wiedergeben durch das Formelbild :



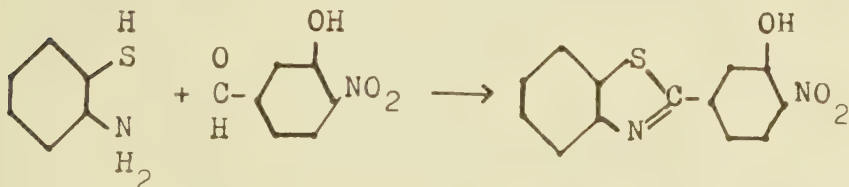
Die Ausbeute war so gering, dass die geschilderte Methode zur Darstellung der gewünschten Farbstoffe nicht in Frage kam. Ich versuchte daher eine andere Synthese, welche an die Tatsache anknüpft, dass o-Aminothiophenol bei der Kondensation mit aromati-



schen Aldehyden sehr leicht unter spontaner Dehydrierung 2-Aryl-benzthiazole liefert, während mit aliphatischen Aldehyden die Reaktion auf der Thiazolinstufe stehen bleibt⁴⁾ :

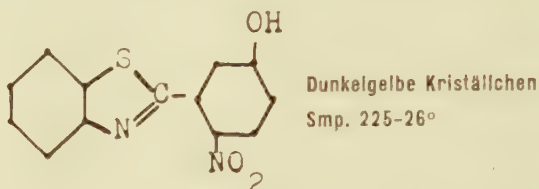
Benötigt wurde nun 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd. Dieser Aldehyd wurde 1912 von R. Pschorr⁵⁾ und 1914 von P. Friedländer u. O. Schenck⁶⁾ dargestellt. Ich folgte im Wesentlichen der Vorschrift der beiden letztgenannten Autoren. Käuflicher m-Oxy-benzaldehyd wird bei 35-60° mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,1 nitriert. Nebeneinander bilden sich 2-Nitro-, 4-Nitro- und 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd. Der 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd lässt sich aus dem Isomerengemisch mit Benzol extrahieren. Die Reinigung erfolgt durch Eindampfen der Benzollösung und Behandeln des Rückstandes mit kochendem Wasser. Beim Abkühlen scheidet er sich aus der wässrigen Lösung aus. Aus 50 gr Oxybenzaldehyd wurden 7,5 gr reiner 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd erhalten. Ausserdem konnten noch 17,5 gr reiner 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd gewonnen werden und zwar durch umkristallisieren des nach der Extraktion des 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyds mit Benzol zurückbleibenden Rohproduktes aus heissem Wasser. Auf die Isolierung des nur in untergeordneter Menge entstehenden 2-Nitro-Körpers wurde verzichtet.

Nun gelang die Darstellung des 2(4'Nitro-3'oxy-phenyl)-benzthiazols tatsächlich sehr leicht. Es genügte, den 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd mit der berechneten Menge o-Aminothiophenolchlorhydrat in Wasser unter Zusatz von Natriumacetat zwei Stunden zu erhitzen :

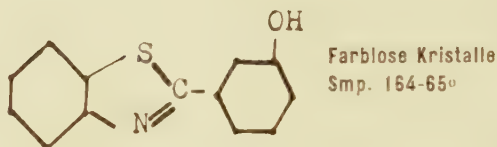


Man kann die Reaktion auch in Pyridin durchführen. Noch einfacher ist der Umsatz des Zinkkomplexes des o-Aminothiophenols mit dem Aldehyd in siedendem Eisessig. So erspart man die Isolierung des Amino thiophenol-chlorhydrats. Nach Umkristallisation aus o-Dichlorbenzol und dann aus Eisessig bildet das neue Benzthiazolderivat ein hellgelbes mikrokristallines Pulver vom Smp. 212-14°.

Aus dem 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd wurde in ganz analoger Weise das isomere 2-(6'-Nitro-3'-oxy-phenyl)-benzthiazol gewonnen:

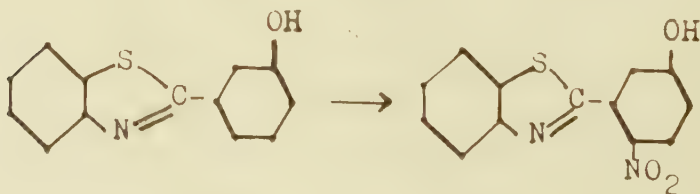


Auch das bisher noch nicht beschriebene 2-(3'-Oxy-phenyl)-benzthiazol



erhielt ich in vorzüglicher Ausbeute ausgehend vom Zinksalz des o-Aminophenols und m-Oxybenzaldehyd durch kurzes Erhitzen in Eisessig.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte aus der Erwägung, dass die Ausbeuten an 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd und damit an 2-(4'-Nitro-3'-oxy-phenyl)-benzthiazol eben doch nur mässig sind, und dass vielleicht über die Nitrierung des 3'-Oxyphenylbenzthiazols dieses Produkt besser erhältlich sein könnte. Die Nitrierung wurde in Eisessig mit der berechneten Menge Salpetersäure durchgeführt. Gefasst wurde ein Produkt vom Smp. 225-26° das mit dem aus 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd dargestellten Benzthiazolderivat keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Die Nitrierung war also in der Hauptsache in p-Stellung zur Hydroxylgruppe erfolgt:



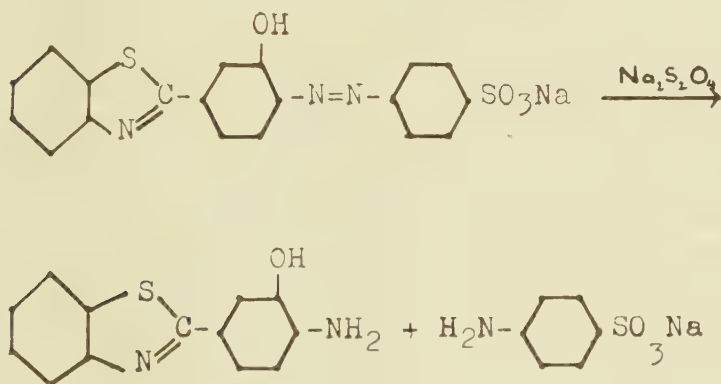
Nunmehr wurde die Reduktion des 2(4'-Nitro-3'-oxy-phenyl)-benzthiazols zum Aminokörper durchgeführt und zwar mit Eisen und Salzsäure :



Das Hydrochlorid bildet orangegelbe Kriställchen vom Smp. 230-32°. Das freie Amin ist recht empfindlich und konnte nicht völlig rein erhalten werden. Seine aetherische Lösung fluoresziert blau.

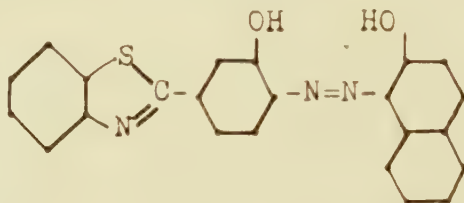
In gleicher Weise liess sich aus dem isomeren 2(6'-Nitro-3'-oxy-phenyl)-benzthiazol das 2(6'Amino-3'-oxy-phenyl)-benzthiazol darstellen. Seine aetherische Lösung fluoresziert grün.

Zur Umgehung des doch recht teuren 4-Nitro--3-oxy-benzaldehyds untersuchte ich, ob nicht das 3'-Oxyphenyl-benzthiazol mit einem Diazoniumsalz in 4'-Stellung kuppele, so dass dann durch reduktive Aufspaltung des Azofarbstoffs das erwünschte 2(4'-Amino-3'-oxy-phenyl)-benzthiazol erhalten würde :



Allein es wurde ein Produkt erhalten, dessen aetherische Lösung grün fluoreszierte, wie diejenige des eben erwähnten 6'-Aminokörpers. Es wurden noch weitere Vorversuche zur billigeren Darstellung des 4'Amino-3'-Oxy-körpers durchgeführt. Da sie aber nicht zum Ziel führten, sei aus räumlichen Gründen auf eine nähere Darlegung verzichtet.

Nun schritt ich endlich zur Darstellung des Modellfarbstoffs. Die Diazotierung des Chlorhydrats des 2(4'-Amino-3'-oxy-phenyl) benzthiazols ging in normaler Weise vor sich, desgleichen auch die Kuppelung mit β -Naphtol in alkalischer Lösung. Das Kuppelungsprodukt konnte durch Umkristallisieren aus Pyridin unter vorsichtigem Zusatz von Wasser analysenrein erhalten werden. Das Ergebnis der Analyse steht im Einklang mit der Formel :



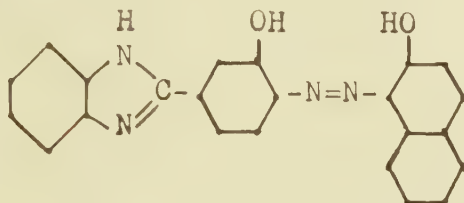
1-Benzthiazolyl-3-oxy-benzol-4-azo- β -naphtol.

In festem Zustand bildet der Azofarbstoff ein intensiv blautichig rotes Pulver vom Smp. 260-62°. In Wasser ist er naturgemäss unlöslich, mehr oder weniger gut löslich in organischen Lösungsmitteln mit blautichig roter Farbe. Die karminrote Pyridinlösung wird auf Zusatz von etwas Wasser violett. In Aethanolamin, in Piperidin sowie in alkoholischem Alkali + Wasser löst er sich unter Salzbildung tiefblau.

Die Erwartung, dass dieser Modellfarbstoff ein guter Komplexbildner sein würde, fand ihre Erfüllung: Der Kupferkomplex bildet sich mit Kupferacetat sogar in Eisessiglösung praktisch augenblicklich. Er ist in festem Zustand intensiv karminrot und mit der gleichen Farbe etwas in Alkohol löslich. Dagegen sind die Lösungen in Pyridin oder Aethanolamin intensiv violett. Auch Chromkomplexe bilden sich in wenigen Minuten beim Erwärmen in Pyridin mit grünem Chromchlorid oder in Formamid mit Chromfluorid oder Chromacetat.⁷⁾ Mit Wasser werden diese Komplexe in Form intensiv blauer Pulver ausgefällt.

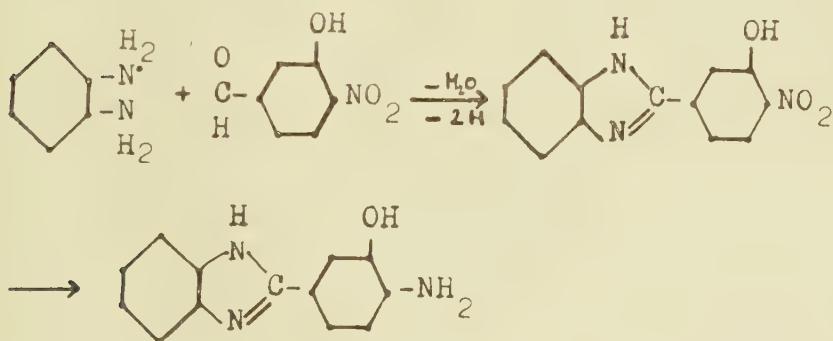
Das Dehydrothiotoluidin ist ein relativ billiges Zwischenprodukt; die einfache Darstellungsmethode scheint keine grosse Variationen zuzulassen. Daher haben die teureren analogen Benzoxazol- oder Benzimidazolverbindungen als Komponenten für Azofarbstoffe bisher noch kaum Interesse gefunden. Um den Einfluss

des Benzimidazolrings auf die Farbe zu ermitteln, habe ich aber doch den dem Thiazol-modell-farbstoff entsprechenden Benzimidazolkörper dargestellt :



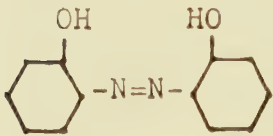
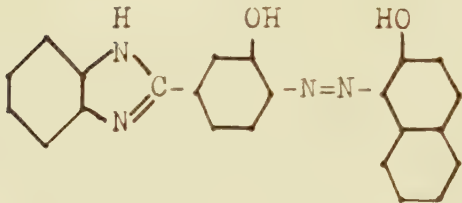
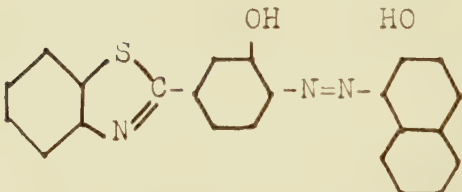
1-Benzimidazolyl-3-oxy-benzol-4-azo-β-naphtol

Nach dem D.R.P. 676 196⁸) lassen sich Benzimidazole darstellen dadurch, dass o-Phenylendiamin mit einem Mol eines aliphatischen oder aromatischen Aldehyds bei Gegenwart von Cuprisalzen in wässriger oder alkoholischer Lösung zur Reaktion gebracht wird. Das Cuprisalz dehydriert die zunächst entstehende Schiff'sche Base bzw. Benzimidazolinverbindung. Das bisher nicht bekannte 2(4'-Nitro-3'-oxy-phenyl)-benzimidazol liess sich ebenfalls nach dieser Methode gut erhalten und dann durch Reduktion in das entsprechende Amin überführen :

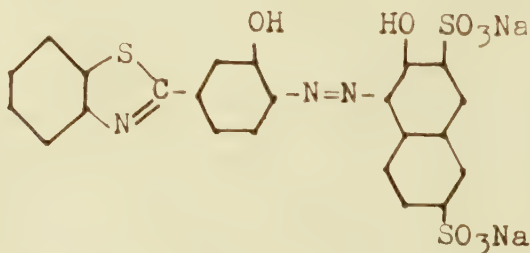


Diazotierung und Kuppelung verlaufen normal. Das 1-Benzimidazolyl-3-oxy-benzol-4-azo-β-naphtol ist ein intensiv violettes Pulver vom Smp. 285° (u. Zers.). Der Benzimidazolring hat gegenüber dem Benzthiazolring eine mässig starke hypsochrome Wirkung. Dies gilt sowohl für die Lösungsfarben des Grundkörpers wie auch für die Komplexe .

Recht interessant ist in dieser Hinsicht die folgende kleine Tabelle :

	Grund- körper in Eisessig	Kupfer- komplex fest	Chrom- komplex fest
	rotorange	karminrot	violett
	rotorange	karminrot stark blau- stichig	blau- violett
	rot (blau- stichig)	rotviolett	blau

Dass Einführung von Sulfgruppen zu komplexbildenden Farbstoffen mit substantivem Charakter führen wird, ist selbstverständlich, da ja die sulfierten Azofarbstoffe aus Dehydrothiotoluidin substantiv sind. Wie ein kleiner Vorversuch zeigte, zieht zum Beispiel der Farbstoff



direkt auf Baumwolle und zwar rotviolett.

Alle diese Befunde lassen es reizvoll erscheinen, dieses Gebiet sowohl unter wissenschaftlichen wie unter technischen Gesichtspunkten weiter auszuarbeiten.

LITERATUR

- 1) C. 1932 II, 1920.
- 2) P. Griess, B. 20, 405 (1887)
- 3) s. hierzu z. B. : L. Mc. Master u. F. F. Ahmann, Am. Soc. 50, 145 (1928)
- 4) C. 1926 I, 1811 ; C. 1931 II, 2610 ; C. 1932 II, 1920.
- 5) R. Pschorr, Ann. 391, 33 (1912)
- 6) P. Friedländer u. O. Schenck, B. 47, 3040 (1914).
- 7) vgl. D.R.P. 715 082 (BASF ; Erfinder K. Holzach u. H. Pfitzner).
- 8) C. 1940 I, 629.

Experimenteller Teil

2(4'-Nitro-3'-oxy-phenyl)-benzthiazol.

4,5 g 3-Oxy-4-nitrobenzaldehyl werden in 150 ccm Wasser von 80° unter Rühren teilweise aufgelöst. Hierzu wird eine Lösung von 4,5 g o-Aminothiophenolchlorhydrat in 150 ccm Wasser von 80° in einem Mal zugegeben. Die Temperatur wird innerhalb zwei Stunden bis zur Siedehitze erhöht und dann das Ganze langsam abkühlen gelassen. Der gebildete Niederschlag ist sehr zähflüssig und schwer abzutrennen. Setzt man aber gleich zu Beginn der Reaktion einige Gramm Natriumacetat zu, so ist er leicht pulvrig zu erhalten. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen zeigt das Rohprodukt einen Schmelzpunkt von 196-203°. Die Rohausbeute beträgt 6 g. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Dichlorbenzol und anschliessend aus Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 212-14°.

Mikrokristallines Pulver von hellgelber Farbe. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, in Aceton, Pyridin, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe löslich, ebenso in konz. H₂SO₄. Die Lösung in Alkali ist gelborange und zeigt ziemlich starke orangefarbene Fluoreszenz.

C₁₃H₈O₃N₂S Ber. C 57,29% H 2,94%

Gef. C 57,02% H 3,18%

2(6'-Nitro-3'-oxy-phenyl)-benzthiazol.

4,5 g 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd werden in 150 ccm Wasser von 80° unter Rühren teilweise aufgelöst. Hierzu wird eine Lösung von 4,5 g o-Aminothiophenolchlorhydrat in 150 ccm Wasser von ca. 80° zugegeben. Man setzt etwas mehr Natriumacetat zu als der Neutralisation des Hydrochlorids entspricht und heizt allmählich bis zum Sieden auf. Nach zwei Stunden lässt man unter langsamem Rühren erkalten. Es scheidet sich dabei ein braunes Pulver ab, das nach Abfiltrieren und Trocknen bei 210-15° schmilzt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Dichlorbenzol und anschliessend aus Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 225-226° an.

Mikrokristallines dunkelgelbes Pulver (etwas dunkler gefärbt als das entsprechende 4'-Nitro-Isomere). Es löst sich mit gelber Farbe in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton und H_2SO_4 . Die Lösung in Alkali ist grünlich gelb.

2(3'-Oxy-phenyl)-benzthiazol.

5g o-Aminophenylzinkmerkaptid werden in der Hitze in 25 ccm Eisessig gelöst und 4 g 3-Oxybenzaldehyd (äquimolekulare Mengen), gelöst in wenig heissem Eisessig, zugegeben. Es wird eine Viertelstunde lang beim Sieden erhalten. Dann wird etwas Tierkohle zugefügt und noch heiss filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich hellgelbe Kristalle aus. Diese werden aus Chlorbenzol umkristallisiert und dann im Vakuum (15 mm) bei einer Oelbadtemperatur von 150-160° sublimiert. Schmelzpunkt 164-165°.

Farblose Kristalle. Ausbeute : 3,5 g. Praktisch unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, in H_2SO_4 schlecht löslich, gut in Pyridin und in wässrigem Alkali (bereits K_2CO_3).

$C_{13}H_9ONS$ Ber. C 68,68% H 3,99%

Gef. C 68,66% H 4,01%

Nitrierung von 2(3'-Oxy-phenyl)-benzthiazol.

8 g 3'-Oxyphenylbenzthiazol werden in 60 ccm Eisessig heiss gelöst. Zu dieser Lösung wird ein Gemisch von 4 ccm konz. Salpetersäure (d. I, 4) und 10 cc Eisessig bei 65° hinzugegeben. Beim Erwärmen auf 85° tritt die Reaktion ein. Es wird noch eine Stunde bei 95° weitergerührt. Nach dem Abkühlen scheidet sich ein brau-

nes Kristallpulver aus, das den Schmelzpunkt 208-215° zeigt. Nachdem einige Male aus Dichlorbenzol umkristallisiert worden ist, steigt er auf 225-226° an.

Mischschmelzpunkt und Reduktionsprobe zeigen, dass der 6-Nitrokörper vorliegt.

2(4'-Amino-3'-oxy-phenyl)-benzthiazol-chlorhydrat.

3 g des 2(4'-Nitro-3'-oxy-phenyl)-benzthiazols werden langsam unter Rühren zu einer Aufschlammung von 20 g Eisenpulver in wenig kochendem Wasser, das zuvor mit 2 ccm. konz. Salzsäure versetzt worden ist, gegeben. Nach zwei Stunden wird das Ganze mit kaltem Wasser versetzt, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und schliesslich ausgeäthert. In die blau fluoreszierende Aetherlösung wird Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei das orangegelbe Chlorhydrat ausfällt.

Das Chlorhydrat hat nach Umfällen einen Smp. von 230-232°. Es ist in heissem Wasser löslich. Lösungsfarbe hellgelb.

1-Benzthiazolyl-3-oxy-benzol-4-azo-β-naphtol.

0,5 g 4'-Amino-3'-oxy-phenylbenzthiazolchlorhydrat werden mit 1 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser und etwas Eis versetzt. Unter Rühren wird nun 0,14 g NaNO₂ in wenig Wasser gelöst, durch einen Langhalstrichter unter die Oberfläche der vorerwähnten Flüssigkeit gegeben. Dabei ändert die orange Suspension ihre Farbe nach grünstichig-gelb. Es wird einige Minuten unter Zusatz von etwas Eis weiter gerührt und dann eine Lösung von 0,3 g β-Naphtol und 1 g NaOH in 5 ccm Wasser hinzugefügt. Auf Lackmus reagiert das Ganze alkalisch. Das Reaktionsgemisch wird nach wenigen Minuten blau. Nach ca. einer Stunde wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert, wobei sich der Farbstoff als feines rotviolett Pulver absetzt. Dieses wird nach kurzem Stehen abfiltriert und getrocknet. Umkristallisiert wird aus Pyridin unter vorsichtigem Zusatz von Wasser. Nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation ist der Farbstoff genügend rein.

Intensiv blaustichiges rotes Pulver. Smp. 260-262°. Löslichkeiten: Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Aether und Benzol (rotviolett), etwas besser in Aceton und Chloroform (zinnober),

gut löslich in Eisessig (karmin). Die karminrote Lösung in Pyridin wird durch Wasserzusatz rotviolett. In H_2SO_4 konz. blauviolette Halochromie.

$\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ Ber. C. 69,5 % H 3,78% S 8,06%

Gef. C. 69,47% H 3,95% S 7,98%

2(4'-Nitro-3'-oxy-phenyl)-benzimidazol.

5,5 g o-Phenylendiamin werden mit 20 g Kupferacetat (doppeltäquimolekulare Menge) in 175 ccm Wasser gelöst. Dabei entsteht ein intensiv blauer Komplex. Man gibt zu dieser Lösung 8,5 g 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbad bis die blaue Lösungsfarbe verschwunden und nach grün umgeschlagen ist. Gleichzeitig scheidet sich eine hellbraune Fällung ab. Nach halbstündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet. Der hellbraune Kupferkomplex wird nun abfiltriert und in 3%iger Salzsäure suspendiert. Dann wird unter Erwärmen auf dem Wasserbad Schwefelwasserstoff eingeleitet. Zur Entfernung überflüssigen Schwefelwasserstoffs wird ein kräftiger Stickstoffstrom durchgeblasen. Das ausgefallene Kupfersulfid wird in der Wärme abfiltriert und noch 5 Mal mit je 100 ccm heisser 3%iger Salzsäure extrahiert. Aus den vereinigten Filtraten kristallisiert beim Abkühlen das Chlorhydrat des 4'-Nitro-3'-oxyphenylbenzimidazols aus. Es bildet braunrote Kristalle, die sich schlecht in Aether, Benzol, besser in Alkohol und heissem Wasser mit hellgelber Farbe lösen, mit dunkelgelber in Pyridin, Alkali und Schwefelsäure.

2(4'-Amino-3'-oxy-phenyl)-benzimidazol.

2,5 g 4'-Nitro-3'-oxyphenylbenzimidazolchlorhydrat werden portionenweise in ein Reduktionsgemisch von 7,5 g Zinnchlorürdihydrat und 7,5 ccm konz. Salzsäure gegeben. Gegen Schluss wird etwas erwärmt. Nach Abkühlen und Zufügen von 50 ccm Wasser wird auf dem Wasserbad Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es wird heiss filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad leicht eingengt. Beim Abkühlen erhält man das 4'-Amino-3'-oxyphenylbenzimidazolchlorhydrat in hellen, hellgelben Nadelchen. Dieses Chlorhydrat wird bei 250° schwarz ohne zu schmelzen.

Wird das Chlorhydrat heiss in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünntem NH_3 alkalisch gemacht, so hellt sich die Farbe auf und das freie 4'-Amino-3'-oxyphenylbenzimidazol fällt aus.

Nach Umkristallisieren aus Alkohol fast farblose Nadelchen, Zersetzungspunkt ca. 245°. In Aether und Benzol schlecht löslich. Im Alkohol, Eisessig und Pyridin in der Wärme gelb löslich. In Wasser kaum löslich. Die alkalische Lösung verfärbt sich beim Stehen (Oxydation).

$C_{13}H_{11}ON_3$ Ber. C 69,3 % H 4,88%

Gef. C 69,10% H 4,97%

1-Benzimidazolyl-3-oxy-benzol-4-azo- β -naphtol.

0,6 g 3'-Oxy-4'-aminophenylbenzimidazol-chlorhydrat werden mit 1 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser, sowie etwas Eis versetzt. Unter Rühren wird nun 0,14 g $NaNO_2$ in wenig Wasser gelöst mit einem Langhalstrichter unter die Oberfläche der Flüssigkeit gegeben. Das leicht gelb gefärbte Diazoniumsalz scheidet sich ab. Unter gutem Rühren wird nun eine Lösung von 0,3 g β -Naphtol und 1 g NaOH in 5 ccm Wasser dazugegeben. Auf Lackmus reagiert das Ganze alkalisch. Nach kurzer Zeit beginnt das Kupplungsprodukt sich abzuscheiden. Nach etwa einer Stunde ist die Kuppelung beendet. Nun wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert und der Farbstoff abfiltriert. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Pyridin und Wasser ist er genügend rein.

Intensiv blauviolette Pulver. Smp. 285° (unter Zersetzung). In Aether, Benzol und Chloroform praktisch unlöslich. Etwas löslich in Aceton (hellrot) und in Eisessig (rot). Sehr gut löslich in Pyridin (karminrot), bei Zusatz von etwas Wasser schlägt die Farbe nach violett um. In Schwefelsäure rotviolette Halochromie. In heissem Alkali blauviolette Lösung.

Lebenslauf

Als Sohn von Dr. med. Emanuel Wehrle-Ody wurde ich am 7. Mai 1922 in Basel geboren.

Daselbst besuchte ich von 1929-1933 die Primarschule und anschliessend das humanistische Gymnasium. Von 1937 bis 1941 weilte ich in Engelberg (Kt. Obwalden), wo ich 1941 im Sommer die Matura ablegte. Im Herbst gleichen Jahres trat ich das Chemiestudium an der Universität Basel an.

1947 konnte ich im Institut für Farbenchemie, unter Prof. Robert Wizinger, mit der Dissertation beginnen, deren experimentellen Teil ich 1949 beendigte.

